

学校编号: 10384

分类号

密级

学 号: 20520081151746

UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于聚苯乙烯纳米微珠阵列的可控金
属纳米间隔制备

Controlable Metal Nanogap Fabrication Based on
Polystyrene Nanospheres Colloidal Crystal

张大霄

指 导 教 师: 周勇亮 副教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期:

论文答辩日期:

学位授予日期:

答辩委员会主席:

评阅人:

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

目录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 SERS 与纳米结构	1
1.1.1 SERS 机理	2
1.1.2 SERS 基底的制备方法	5
1.2 纳米微珠阵列制备方法	9
1.3 基于纳米微珠阵列的纳米结构加工方法	16
1.4 本论文的设想	18
参考文献	19
第二章 聚苯乙烯纳米微珠单层阵列自组装	23
2.1 引言	23
2.2 实验仪器及耗材	23
2.3 参数优化	26
2.3.1 纳米微珠浓度对于二维结晶质量的影响	26
2.3.2 表面活性剂加入步骤以及用量对于阵列形成的影响	29
2.3.3 纳米微珠来源对阵列形成大的影响	33
2.4 结论	37
参考文献	38
第三章 基于纳米微珠阵列的 SERS 基底制备	40
3.1 引言	40
3.2 实验材料、试剂及仪器设备	40
实验仪器	40
试剂及耗材	41
电子束物理气相沉积简介	41
3.3 Au on PS SERS 基底制备	42

3.3.1 实验方法.....	42
3.3.2 结果分析与讨论.....	42
3.4 可控金属纳米间隔的制备及 SERS 效应.....	47
3.4.1 实验方法.....	47
3.4.2 结果及讨论.....	48
3.5 本章小结.....	58
参考文献	59
第四章 SERS 基底的复制及在微流控芯片的初探	61
4.1 引言.....	61
4.2 实验仪器及耗材.....	62
4.3 硅基底纳米结构模板的制备.....	62
4.3.1 纳米坑模板的制备.....	62
4.3.2 纳米柱的制备.....	68
4.4 软光刻法制备 PDMS 纳米坑结构.....	71
4.4.1 实验方法,	71
4.4.2 结果与讨论.....	72
4.5 液滴芯片.....	74
4.5.1 实验方法.....	74
4.5.2 结果与讨论.....	75
4.6 本章小结.....	77
参考文献	77
作者攻读硕士学位期间发表的论文	79
致 谢	80

Table of Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 SERS and nanostructures	1
1.1.1 SERS mechanism.....	2
1.1.2 Fabrication of SERS substrates.....	5
1.2 Methods of preparing monolayer colloidal crystal	9
1.3 Nanostructures generated by monolayer colloidal crystal	16
1.4 The object of this dissertation	18
References	19
Chapter 2 Polystyrene nanospheres colloidal crystal	23
2.1 Introduction.....	23
2.2 Instrument and reagents	23
2.3 Optimization of parameters.....	26
2.3.1 Concentration of PS colloid.....	26
2.3.2 Amount of surfacant.....	29
2.3.3 Resource of the PS colloid	33
2.4 Conclusion	37
References	38
Chapter 3 SERS substrate fabrication based on colloidal crystal	40
3.1 Introduction.....	40
3.2 Instrument and reagents	40
3.3 Au on PS SERS substrate preparing	42
3.3.1 Experiment.....	42
3.3.2 Discussionn.....	42
3.4 Gap controllable SERS substrate fabrication.....	47
3.4.1 Experiment.....	47

3.4.2 Discussion	48
3.5 Conclusion	58
References	59
Chapter 4 Replication of SERS substrate and integration in Microfluidics	61
4.1 Introduction.....	61
4.2 Instrument and reagents	62
4.3 Preparing of nanostructures on silicon wafer.....	62
4.3.1 Nanowells	62
4.3.2 Nanopillars.....	68
4.4 PDMS nanowell fabrication by softlithography	71
4.4.1 Experiment.....	71
4.4.2 Discussion.....	72
4.5 Fabrication of droplet chip.....	74
4.5.1 Experiment.....	74
4.5.2 Discussion.....	75
4.6 Conclusion	77
Reference	77
Publications list during M.D. Study	79
Acknowledgements	80

摘 要

表面增强拉曼（SERS）能够使得分子的拉曼信号提高 10^4 - 10^6 数量级，在保留拉曼光谱分子指纹图谱优势的同时，大大增强了检测灵敏度。SERS 在化学、生物、临床、考古等多个领域有重要用途。高活性高均匀性 SERS 基底制备技术是 SERS 广泛应用的前提。纳米微珠自组装阵列技术是当前最重要的纳米制造技术之一，通过微珠阵列可以获得均匀的周期性纳米结构，但现有方法获得的结构在 SERS 活性方面有待提高。

本论文的工作重点基于纳米微珠自组装体系，探索全新的纳米加工技术，制备更好兼顾重现性、高增强、低成本的 SERS 基底，并尝试在微流控芯片中的应用。主要的工作包括以下几个方面：

（1）建立了界面铺展法制备纳米微珠阵列，考察并优化了纳米微珠浓度，活性剂用量，以及来源对阵列制备的影响。详细探讨了微珠浓度对结晶的影响，表面活性剂的作用，微珠之间斥力大小对于阵列形成过程的影响等，并对文献工艺提出了改进。经过工艺优化，在微珠高浓度，适量活性剂用量条件下制备大面积、少缺陷的单层纳米微珠阵列，其中同取向的阵列面积超过 $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ 。

（2）考察了沉积于纳米微珠阵列表面的金膜厚度对 SERS 活性的影响，结果表明，对于 $300\ \text{nm}$ 粒径的纳米微珠阵列，沉积 $100\ \text{nm}$ 金膜时，获得的 SERS 基底活性最高，并且均匀性好，变异系数只有 9%，达到或略微超过了商品化 SERS 增强芯片的性能。

（3）建立了可控纳米间隔结构的加工方法，该方法结合了纳米微珠自组装，反应粒子刻蚀，倾斜蒸镀等技术。结果表明，通过调节沉积角度可控制备 10 - $200\ \text{nm}$ 的金属纳米间隔，通过调节不同的沉积方向，可以制备不同模式的纳米间隔，为新型纳米结构的光学等物理性能研究建立了基础。

（4）建立了纳米微珠阵列为模板的硅纳米结构制备技术。制备了周期性的

纳米坑和纳米柱等结构，并考察了刻蚀时间，刻蚀气体流量等对结构的影响。结果表明，纳米坑由于刻蚀极限无法得到高深宽比的结构，而纳米柱则可以达到，且纳米柱的制备受刻蚀气体组分影响，并分析探讨了纳米结构的形成过程。

(5) 初步探索了 PDMS 纳米结构的复制技术。考察了 PDMS 预聚体与引发剂的配比以及聚合条件等工艺参数，获得了 PDMS 的周期纳米结构。

(6) 探索了油包水液滴芯片的制备，考察了油相流速与水相流量对液滴产生的影响，结果表明在低水相流量 $40\mu\text{L}/\text{min}$ 时可获得单分散的液滴。而且在高流速下发现了液滴的均匀分裂现象，并对此做出了解释和讨论。

关键词：可控纳米间隔结构；表面增强拉曼基底；纳米微珠阵列；微加工系统；微流控芯片

Abstract

Surface enhanced Raman scattering (SERS) can enhance the Raman signal of molecules on the order of 10^4 - 10^6 , which dramatically increase the sensitivity while keeping the finger print of the Raman spectroscopy. SERS plays a significant role in chemistry, physics, biology, clinic and archeology. Expanding SERS application depends upon the fabrication technology of high active and reproducible SERS substrate. Periodic nanostructures could be fabricated from nanospheres array, but the activity is not high enough as SERS substrate.

Based on nanosphere array, this paper dedicates in developing new nanostructure fabrication technology to produce reproducible, high active and low cost SERS substrates, and try to integrate the SERS substrate into microfluidic chips. The main work of this paper is as shown below:

(1) Establishing the water-air dispersing method to generate high ordered nanosphere arrays, the concentration, amount of surfactant and the sources of the nanospheres were studied and optimized. The effect of concentration on crystallization, role of surfactant and different nanospheres crystallization process were carefully discussed. After optimization, large area ($100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) monolayer of nanosphere array with little defects was fabricated.

(2) The SERS activity and reproducibility of gold film on the nanosphere array with different thickness were studied. The results show that, for 300 nm nanosphere array, the 100 nm thick gold film gives the most active and reproducible performance, the C.V. reaches 9% which is very good and slightly better comparing with commercial SERS substrates.

(3) A novel method was developed for the fabrication of nanogap structures, which combined the nanosphere array, reaction ion etch and glancing deposition technologies. The results show that, the nanogap can be varied from 10 nm-200 nm

by change the deposition angle, and different incident orientation generates different nanogap pattern. The nanogap structure may owes new optical characteristics.

(4) Silicon nanostructures mold were fabricated based on nanosphere array. Both silicon nanowells and pillars were fabricated, experiment condition such as etching time, flow rate of the etching gas were studied. The results show that nanopillar can have higher depth/width ratio than nanowells.

(5) The soft lithography technology were studied preliminarily. The ratio of monomer/curing agent was studied to obtain PDMS nanostrucutre from the Si molds.

(6) The water-in-oil droplet microfluidic chip was prepared, and the flow rate of water and oil were studied and optimized. The results shows that monodispersed droplets were generated under 40 $\mu\text{L}/\text{min}$. In high flow rate, we observe that some of the droplets were splitted equally, and we make further discussion about this phenomenon.

Key Words: nanogap controllable fabrication; SERS substrate; nanosphere array; micro-electro-machanical system; microfluidic chip

第一章 绪论

1.1 SERS 与纳米结构

表面增强拉曼（Surface Enhanced Raman Scattering/Spectroscopy, SERS）是一种把分子的拉曼信号增强几个数量级的现象或者技术。这种信号放大的效果主要源自于光与金属之间的相互作用。在这个相互作用中的过程中，入射光（激光）的场强由于表面等离子体共振（Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR）的作用得到了增强。只有吸附于或者非常靠近金属纳米结构表面的分子可以获得拉曼信号的增强，通常分子距离金属表面不会超过 10 nm。“表面增强拉曼 SERS”从字面上很好的概括了 SERS 的主要特性^[1]：

1) Surface 表面：SERS 是一个表面光谱技术；分子必须在表面上或者很贴近于表面才能够获得增强。所以在检测时必须保证待测分子处于增强的位点，也就是金属表面或者离金属表面非常近的地方。另外相对于荧光这项比较成熟的技术，为了得到信号，分子必须从体相扩散到表面，这对检测以及定量增加了难度，因为从体相扩散到表面的分子并不能直接反应体相的浓度。

2) Enhanced 增强：SERS 得到的增强信号主要是金属基底在光的作用下发生了等离子体共振。所谓等离子体共振其实是对一系列金属与电磁波的相互作用的简称。在这些的等离子体共振中对 SERS 影响最大的是局域等离子体共振 LSPR。LSPR 的产生通常需要金属纳米结构的基底。现在常用的基底有纳米溶胶溶液，以及用纳米加工技术得到的纳米结构基底。

3) Raman 拉曼：SERS 技术实质上检测的是分子的拉曼信号。拉曼光谱反映了分子的非弹性散射，从化学上讲就是分子的非对称振动光谱；从而拉曼光谱提供了分子的化学机构信息。在分析检测上，相对于荧光这种标记检测方法得到的荧光，拉曼光谱得到的是分子的特征图谱，因而在能量分辨和信息量方面具有很大优势。

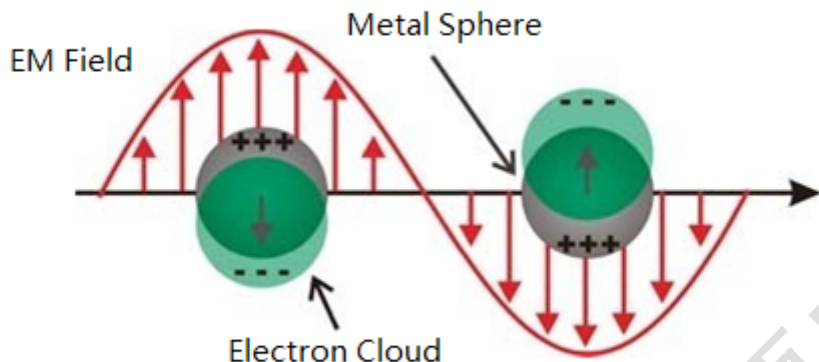
4) S，从技术和应用的角度倾向于理解为“光谱 Spectroscopy”，从理论的角度

度倾向于理解为“散射 Scattering”。

1.1.1 SERS 机理

表面增强拉曼散射“Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)”所得到的拉曼信号远远高于普通拉曼信号，增强因子可以达到 10^6 。SERS 增强主要有两个来源贡献，一个是物理增强，通常也叫做 Electron Magnetic Enhancement 电磁增强，简称 EM 增强，另一个是化学增强，也称做 Charge Transfer 电荷转移，简称 CT 增强。在 SERS 机理的研究中，大家比较重视 EM 增强机理，其中主要原因可能有以下三点，第一 CT 机理所带来的增强在 10^{-10} ，而 EM 机理所带来的增强达到了 10^4 ，相差了两个数量级。第二，纳米加工技术丰富了研究 EM 机理的手段，使得更多的人可以从 SERS 基底的物理形貌来研究其增强过程。第三 CT 机理虽然有增强，但它更倾向于用来解释 SERS 得到的拉曼光谱上的信息，所以在研究增强机理方面 EM 始终占据着主导地位^[2]。

普遍认为 SERS 的物理增强包含了五个步骤：（1）一个入射的光子与基底表面相互作用产生了一个局域等离子体 Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)，（2）这个等离子体极化了吸附于基底上的分子，使得这个分子产生了一个非常大的偶极矩，（3）当分子的振动态改变的时候，分子的极化也随之改变，（4）极化的改变使得分子产生了另一个等离子体，而非直接的拉曼散射，（5）新产生的等离子体耦合为一个拉曼散射光子出射^[3-4]。在这样的一个过程中，包含了光、基底、分子之间的复杂相互作用，而其中最为重要的是 LSPR 的激发，如图 1-1 所示。

图 1-1 局域表面等离子的激发^[5]

LSPR 可以理解成金属纳米粒子在一个外界电场作用下，通常为光电场，电子产生的集体振荡。同时由于这种集体振荡的作用，使得纳米粒子周围的电场得到了增强，数值约为 10^4 ，这个增强作用也被称作 Electron Magnetic 增强，另一个增强机理普遍认为来源于分子与基底的相互作用，但是 EM 增强被认作是 SERS 两个增强机理中起主导地位^[5]。所以研究哪些条件能够影响 SERS，我们就必须了解 LSPR 的过程受到哪些条件的调控。

在理论推导上 Mie 利用 Maxwell 方程式得到了光与纳米粒子相互作用后，纳米粒子周围电场强度分布的公式，即 LSPR 所产生的增强电场^[6]。为了能够从理论上说明 LSPR 的效果，Mie 做了一个很重要的假设：金属的尺寸必须远小于光波的波长，这个假设也叫做准静态假设“quasi-static approximation”。根据这个假设，如果体系是一个金属纳米球，那么纳米球的直径 a 比上光波的波长 λ ， $a/\lambda < 0.1$ ，根据这个条件下我们可以认为在 LSPR 过程中，金属纳米球感受到的入射光波光电场是均匀不变的^[7-8]。设定光波的电场方向为 Z 方向，通过求解 LaPlace 方程并带入边界条件，我们可以得到以下方程式：

$$E_{out}(x,y,z) = E_0 \vec{z} - \alpha E_0 \left[\frac{\vec{z}}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}) \right] \quad (1)$$

方程 1 中 E_{out} 是粒子外部的电场分布， E_0 是入射光的光电场， r 是到粒子中心的距离 \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} 单位矢量， α 是金属的极化率， αE_0 是诱导偶极，右边的第一项

代表入射光电场，第二项代表诱导偶极产生电场。对于偶极子来说，极化率 α 可以展开为以下形式：

$$\alpha = g_d a^3 \quad (2)$$

a 为粒子直径，其中 g_d 的表达式如下

$$g_d = \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \quad (3)$$

方程 3 描述了介电常数与极化率的关系， ϵ_{in} 为金属粒子的介电系数， ϵ_{out} 为金属粒子周遭环境的介电常数，将方程 3 带 2 然后再入 1 得到

$$\mathbf{E}_{out}(x,y,z) = E_0 \mathbf{\hat{z}} - \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \times a^3 E_0 \left[\frac{\mathbf{\hat{z}}}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\mathbf{\hat{x}} + y\mathbf{\hat{y}} + z\mathbf{\hat{z}}) \right] \quad (4)$$

从方程 4 中可以看出，当 ϵ_{in} 逼近 $-2\epsilon_{out}$ 的时候，诱导偶极产生的电场反而使得 E_{out} 的值比 E_0 更大，我们可以将这个状态视为一个共振状态，而这个共振态正是 LSRP。这个状态下的两个介电常数 ϵ_{in} ， ϵ_{out} 与相应的材料有关，由于大多数实验中环境都为空气，所以我们这里只考虑 ϵ_{in} 。

为了弄清介电常数如何影响着 LSPR，首先要回顾一下介电常数的物理含义：即描述物质在电场中的极化行为，将 ϵ_{in} 展开我们可以得到以下等式

$$\epsilon_{in} = \epsilon' + \epsilon'' \quad (5)$$

$$\epsilon' = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (7)$$

方程(5)叫做复介电方程，其中 ϵ' ， ϵ'' 分别是介电常数的实部以及虚部，而(6)，(7)则分别是实部介电常数和虚部介电常数的展开式， ω_p 是等离子体的频率， ω_0 是振子的频率，即电子在原子核周围的震荡的频率， ω 是入射光的频率。由于本论文考虑的体系是金属，而金属有着富裕的自由电子，且相对于其他介电物质电子受到原子核的吸引力很小，所以在这个情况 Lorentz Model 可以近似为 Drude Model，这个近似中，电子受到来自于原子核的作用力可以忽略不计^[9]，即 $\omega_0=0$ ，所以方程(6)、(7)可以简化为：

$$\epsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (8)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (9)$$

同时，对于金属来通常说 $\omega \gg \gamma$ ，方程(8)、(9)可以近似为：

$$\epsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (10)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (11)$$

并且 ω_p 可以用以下方程表达

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \quad (12)$$

方程(12)告诉我们，等离子的频率正比于物体电子的密度 N ，而金属的电子密度非常大，所以金属等离子的频率相当高。而当金属等离子的频率高于入射光的频率时，即 $\omega_p/\omega > 1$ ，方程(10)告诉我们，相对介电常数的实部通常是一个负数。此时相对介电常数的实部通常可以看做是造成 Rayleigh 散射的原因，而相对介电常数的虚部则看作是对光的吸收。以上方程向我们展示了，当光入射到金属表面上的时候，LSPR 是如何产生的；更重要的是当入射光的波长改变的时候，介电方程也随之变化，介电常数也随之改变，这就是所谓的 LSPR 的色散性质。当所研究的金属纳米结构不再是球的时候，方程(4)中第二项会发生变化，这也意味着共振条件会发生变化。所以 LSPR 受到来自入射光，结构以及结构大小的影响，即这些因素也同样影响着 SERS。

1.1.2 SERS 基底的制备方法

SERS 基底的制备是 SERS 领域中一个重要的研究方向。大部分的 SERS 基底的研究重心都放在制备廉价的、稳定的、重现性好的基底上^[1, 10-11]。现在比较成熟的基底有两种：1) 金/银纳米粒子溶胶的 SERS 基底；2) 纳米结构的 SERS 基底，通常来说是块状固体 SERS 基底。金、银纳米粒子作为 SERS 基底时能够得到很强的信号，同时在粒子表面覆盖惰性材料，可以拓展的 SERS 基底的应用范围^[12-13]；而固体块状的 SERS 优点在于均匀性和重现性好，且对于 SERS 机理的研究有一定推动作用^[14]。模板法是制备纳米结构 SERS 基底的常用方法。这种方法最基本的思路是利用制备好的有序纳米结构模板，然后沉积金、银等 SERS

活性金属，由此得到 SERS 基底。

金、银纳米粒子溶胶虽然增强效果很好，但是其均匀性和重现性等方面却不如固体块状 SERS 基底。一些小组利用自组装的方法将金、银等纳米粒子修饰在平整的硅片表面，以提高基底的均一性和重现性，但是纳米粒子互相挤压在一起后增强效果却降低了。

在本文的工作中主要采用固体块状 SERS 基底来开展工作。固体块状的基底加工过程的关键主要在于加工过程能够精确控制，获得周期性的纳米结构来作为基底高活性，均一性和重现性的保障。下面介绍几种典型固体块状的 SERS 基底加工方法。

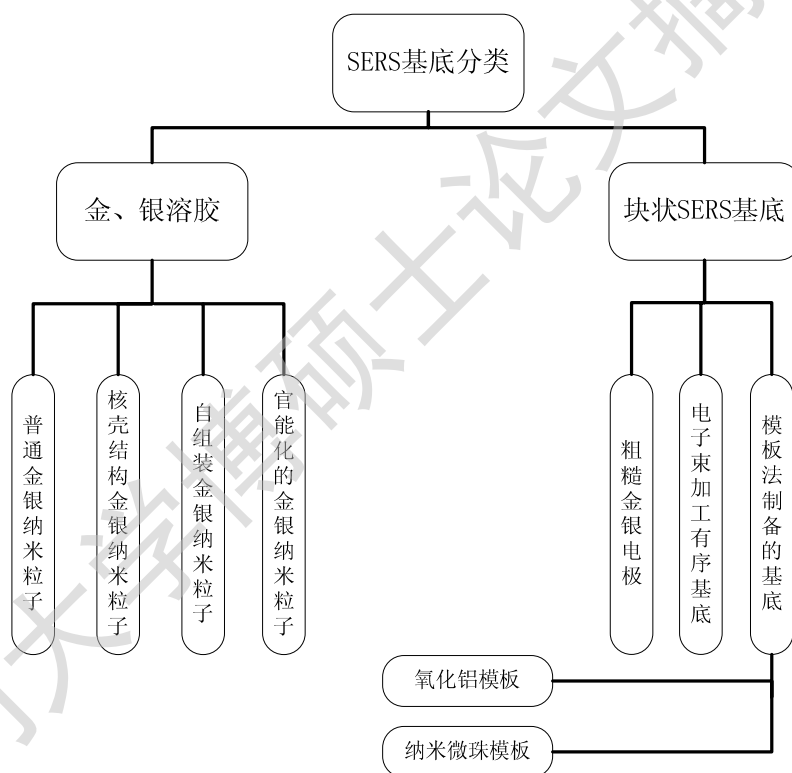


图 1-2 按照加工方法分类的 SERS 基底

1. 粗糙金、银电极

最初 SERS 现象是在粗糙银电极上发现的^[15]，所以在 SERS 研究的初期大都采用粗糙金属电极作为 SERS 基底^[16-17]。粗糙电极的制备方法通常采用电化学氧化还原，这种方法得到 SERS 基底构均一性、重现性及稳定性等方面较差。所以在现近的 SERS 研究中大都采用了其他的方法来制备性能更好的 SERS 基底。

2. 电子束加工方法

电子束加工技术克服了普通光刻技术的无法制备纳米结构的难点,它利用聚焦电子束与光刻胶反应来达到曝光的目的。电子束加工的精度非常高,通常一部好的电子束曝光机的精度在 10 nm 以下。利用电子束加工的 SERS 基底不仅有非常好的增强效果,同时其重现性也较高^[18],示例如图 1-3 所示。虽然电子束加工技术有很强的尺寸控制能力和结构塑造力。但是这些精细加工方法的缺点也十分明显,第一设备昂贵,加工成本高,第二加工耗时,很难做到高通量的加工。

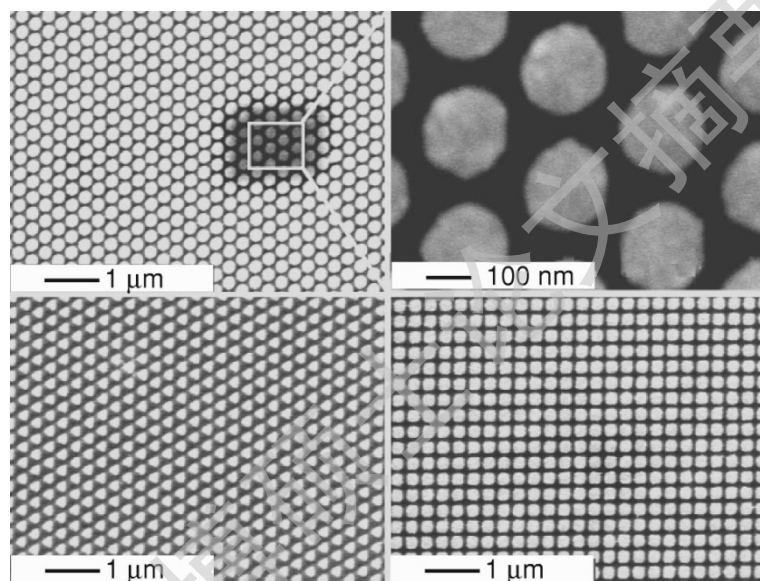
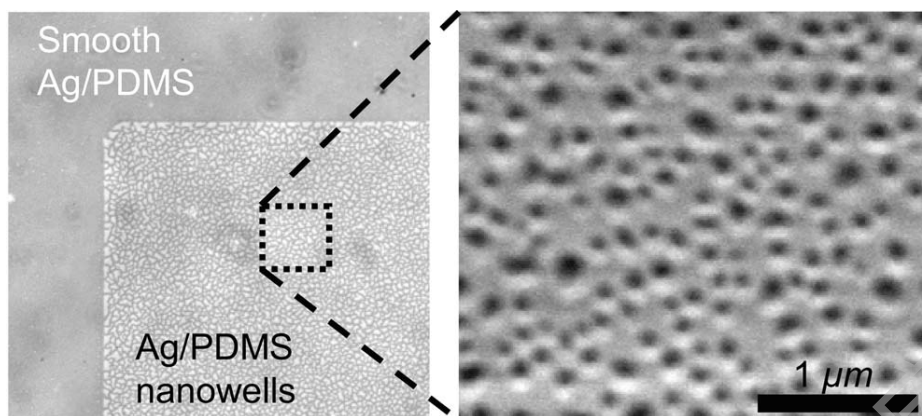


图 1-3 电子束光刻法制备的周期性 SERS 基底^[18]

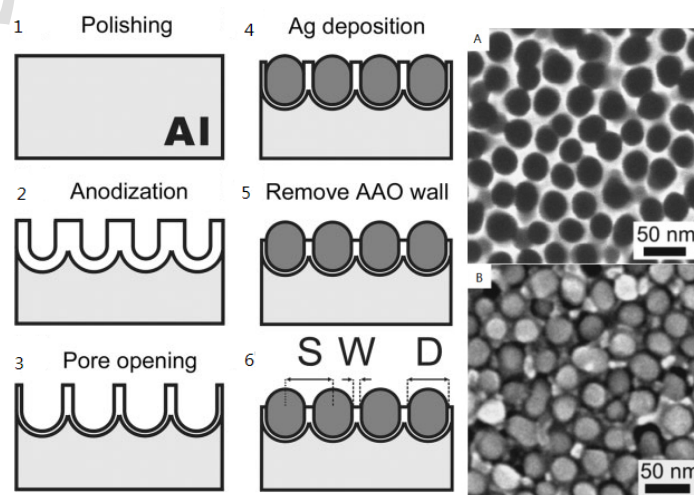
电子束曝光机加工一块 4 寸硅片的加工耗时在 24 小时左右,这个方法得到的 SERS 基底成本非常高,耗时也很长。而软光刻方法为我们快速制备 SERS 基底提供了可能,这种方通常使用的材料是 PDMS 聚二甲基硅氧烷,它是一种热塑性材料,在复制微米结构的时候有良好的精确度^[19]。H. Schmid 和 B. Michel 通过调节的 PDMS 的聚合成分,复制出了 80 nm 尺度的纳米结构^[20]。后此方法逐渐被 G.M. Whitesides 课题组扩展后,PDMS 的复制精度可以高达 50 nm 的结构^[21]。G.L. Liu 和 L.P. Lee 等利用 PDMS 的高精确复制性能制备了微流控芯片中的 Ag on PDMS SERS 基底^[22]。但是由于其 PDMS 复制的纳米结构模板结构较粗糙,所以基底的重现性不高,如果能够用 PDMS 复制电子束加工出的模板,那么这种基底的信号以及重现性能得到提高。

图 1-4 软光刻法制备的银 SERS 基底^[22]

3. 模板法。

这种方法的总体思路就是在预先加工好的纳米结构模板上沉积金、银金属得到 SERS 基底，这种方法所采用的模板一般是制备迅速，廉价，而且有一定可控性的模板。

H.H Wang 等等利用阳极氧化铝作为模板，制备了间距可控的单层银纳米粒子 SERS 基底^[23]。阳极氧化铝技术现已非常成熟，它可以做到在大面积的铝电极表面氧化生成纳米级的孔洞，而且孔洞的深度，半径以及间隔都可以通过电化学过程调控。制备好不同孔壁厚度的氧化铝模板以后，在模板上电沉积银，形成银纳米粒子，最后将氧化铝模板的孔壁溶去，得到不同间距的银纳米粒子 SERS 基底。这个方法的优点在于金属纳米粒子的间距可控，但是从电镜图上看来，其控制力度有限，整个形貌仍处于无序的状态，重现性受到一定的影响。

图 1-5 氧化铝模板法制备可控间距银纳米粒子 SERS 基底^[23]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库